

(18) BUNDESREPUBLIK **DEUTSCHLAND**

--



DEUTSCHES PATENT- UND **MARKENAMT**

Offenlegungsschrift

_® DE 197 54 221 A 1

② Aktenzeichen:

197 54 221.2 6, 12, 97

② Anmeldetag: (ii) Offenlegungstag: 17. 6.99 (a) Int. Cl. 6: C 22 C 13/00

F 16 C 33/12 C 23 C 28/02

(7) Anmelder:

Federal-Mogul Wiesbaden GmbH, 65201 Wiesbaden, DE

(74) Vertreter:

Fuchs, Mehler, Weiß, 65189 Wiesbaden

(72) Erfinder:

Huhn, Hans-Ulrich, 65388 Schlangenbad, DE; Wiebach, Dietmar, 65195 Wiesbaden, DE; Grünthaler, Karl-Heinz, Dr., 61250 Usingen, DE; Spahn, Peter, Dr., 64367 Mühltal, DE

Entgegenhaltungen:

44 43 461 C1 DE DE-PS 7 03 531

Die folgenden Angeben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- (9) Schichtverbundwerkstoff für Gleitlager mit bleifreier Gleitschicht
- Es wird ein Schichtverbundwerkstoff beschrieben, dessen galvanisch aufgebrachte Gleitschicht unabhängig vom Kupfergehalt auch bei höheren Temperaturen keine Versprödung zeigt. Der Schichtverbundwerkstoff weist eine Gleitschicht mit 8-30 Gew.-% Kupfer, 60-97 Gew.-% Zinn und 0,5-10 Gew.-% Kobalt auf.

DE 197 54 221 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Schichtverbundwerkstoff für Gleitlager mit einer Trägerschicht, einer Lagermetallschicht aus einer Kupferlegierung mit einem Kupferanteil von 50 bis 95 Gew.-% oder einer Aluminiumlegierung mit einem Aluminiumanteil von 60 bis 95 Gew.-%, einer Diffusionssperrschicht und einer galvanisch aufgebrachten Gleitschicht aus einer bleifreien, Zinn und Kupfer aufweisenden Legierung.

Schichtverbundwerkstoffe mit dem Aufbau Stahlrücken/Bleibronze/Gleitschicht aus Blei-Zinn-Kupfer haben sich durch hohe Zuverlässigkeit und mechanische Belastbarkeit bewährt, Solche Schichtverbundwerkstoffe werden beispielsweise in Glyco Ingenieurberichte 1/91 beschrieben.

Ein typischer Vertreter dieser Werkstoffgruppen hat folgenden Aufbau:

Stahl CuPb22Sn Lagermetall Nickel-Damm PbSn10Cu2 Gleitschicht.

20

4.

Insbesondere die galvamsche Gleitschicht ist ein multifunktionaler Werkstoff, die unter anderem folgende Aufgaben übernimmt:

Einbettfähigkeit für Fremdpartikel

- Einlauf bzw. Anpassung der Gleitpartner
- Korrosionsschutz f
 ür die Bleibronze
- Notlaufeigenschaften im Fall von Ölmangel.

Das Lagermetall beinhaltet ebenfalls gewisse Notlaufreserven für den Fall, daß die Gleitschicht völlig abgetragen ist. Diese seit Jahrzehnten bewährten Lagerkonzepte beinhalten aber heute noch Bleianteile hauptsächlich in der Gleitschicht. Dies ist aus Gründen der Umweltrelevanz von Schwermetallen unbefriedigend.

Die galvanische Abscheidung der ternären Gleitschicht erfolgte bisher hauptsächlich mit fluoroborathaltigen Bädern. Die Kupferabscheidung konnte in diesen Bädern nur bis zu 2 Gew.-% durchgeführt werden, während in zyanidischen Bädern Abscheideraten des Kupfers von bis zu 20 Gew.-% erreicht werden konnten. Hier hat sich allerdings herausgestellt, daß die Schicht äußerst spröde ist und insofern keine große Haltbarkeit aufweist.

Aus der DE-OS 27 22 144 ist die Verwendung einer Legierung mit mehr als 6 bis 10 Gew.-% Kupfer, 10 bis 20 Gew.-% Zinn, Rest Blei als Weichmetalllagerlegierung für Mehrschichtgleitlager bekannt. Diese Legierung kann unter anderem durch galvanische Abscheidung aufgebracht werden, wobei eine Nickel-Zwischenschicht als Diffusionssperre vorgesehen ist. Diese bekannte Legierung, die mit herkömmlichen Elektrolytbädern hergestellt wird, zeigt jedoch eine grobe Verteilung des Zinns.

In der DE-PS 195 45 427.8 werden zur Herstellung von Laufschichten aus Blei-Zinn-Kupfer fluoroboratfreie Galvanisierbäder beschrieben, die ein Carbonsäure aufweisendes Komverfeinerungsmittel und ein Fettsäureglykolester enthalten. Es wird dadurch eine feinkristalline Abscheidung des Zinns in vollständig homogener Verteilung erzielt, wobei eine Kupferabscheidung von 2 bis 16 Gew.-% erzielt wird.

In der älteren deutschen Anmeldung DE 196 22 166 werden Ternärschichten mit Hartteilchen beschrieben, wobei für die Laufschicht fluoroboratfreie Galvanisierbäder unter Einsatz von Alkylsulfonsäure verwendet werden, um eine vollständig homogene Verteilung der Hartteilchen im Matrixmaterial zu erhalten. Neben bleihaltigen Gleitschichten werden mittels dieser alkylsulfonsauren Bäder auch bleifreie Schichten aus SnCuNi, Sn, SnCu und CuSn aufgebracht. Es hat sich jedoch gezeigt, daß mit diesen bleifreien Schichten zwar Kupfergehalte bis zu 16 Gew.-% erreicht werden können, diese Schichten zeigen jedoch noch keine zufriedenstellenden Eigenschaften hinsichtlich mechanischer Belastbarkeit und Dauerfestigkeit.

Untersuchungen mit fluoroboratfreien Bädern haben gezeigt, daß auch Kupfergehalte von bis zu 30 Gew.-% in der Gleitschicht möglich sind. Die Abscheidung ist stabil und prozeßsicher. Ein weiterer Vorteil ergab sich dadurch, daß keine Kupferabscheidung auf dem Stahlrücken des Lagers erfolgt.

Die Härte der binären Legierung SnCu mit 30 Gew.-% Kupfer, Rest Zinn liegt bei ≥ 100 HV. Langzeitauslagerungen bei erhöhter Temperatur (170°C – 2000h) ergaben Hinweise auf eine Diffusionsneigung der Gleitschichtelemente zum Nickel-Diffusionssperrschicht, Dies kann zu einer Versprödung und damit zur Beeinträchtigung der Bindung Gleitschicht/Diffusionssperrschicht bzw. Lagermetall/Diffusionssperrschicht führen.

Der Vorteil der durch den Kupfergehalt erzielbaren höheren Härte der Gleitschicht konnte daher bisher nicht vollständig genutzt werden.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, einen Schichtverbundwerkstoff zu schaffen, dessen galvanisch aufgebrachte Gleitschicht unabhängig vom Kupfergehalt auch bei höheren Temperaturen keine Versprödung zeigt.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die Gleitschicht 8-30 Gew.-% Kupfer, 60-97 Gew.-% Zinn und 0,5-10 Gew.-% Kobalt aufweist.

Es hat sich überraschend herausgestellt, daß durch Zulegieren von Kobalt die Gleitschicht bzw. der Schichtaufbau insgesamt stabilisiert werden kann, ohne daß die Härte der Gleitschicht abnimmt. Gleichzeitig erhöht Kobalt die mechanische Belastbarkeit (Verschleiß und Ermüdungsfestigkeit) der Gleitschicht durch Legierungsbildung mit Zinn und Kupfer bzw. Aluminium und Kupfer. Außerdem wird die thermische Stabilität gesteigert. Zur Erzielung dieser vorteilhaften Effekte haben sich Kobaltanteile bis zu 10 Gew.-% als ausreichend erwiesen.

Vorzugsweise geht ein höherer Zinngehalt mit einem höheren Kobaltgehalt einher, weil sich gezeigt hat, daß sich die Zinnbewegung vorteilhaft durch den Kobaltanteil aufgrund einer möglichen Kristallbildung vermindert läßt, wodurch die Versprödung aufgehalten wird. Dieser Zusammenhang geht aus den beispielhaften Zusammensetzungen von Gleit-

DE 197 54 221 A 1

schichten hervor, die in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengestellt sind.

Tabelle 1

5

10

15

20

25

35

40

50

55

60

65

| Kupfer Gew% | Zinn Gew% | -Kobalt Gew% |
|----------------|--------------|-----------------|
| 30 | 69,5 | 0,5 |
| 25 | 73 | 2 |
| 20 | 76 | 4 |
| 15 | 79 | 6 |
| 10 | 82 | 8 |
| 8 | 82 | 10 |

Die Gleitschicht kann zusätzlich Wismut und/oder Silber und/oder Nickel mit einem Anteil von bis zu maximal 20 Gew.-% enthalten. Die Gleitschicht kann ferner Hartteilchen aufweisen, wobei Al₂O₃, Si₃N₄, Diamant, TiO₂ oder SiC in Frage kommen. Diese Hartteilchen können allein oder in Kombination in der Gleitschicht enthalten sein. Die Diffusionssperrschicht kann aus Nickel, Nickel-Zinn, Kupfer-Nickel, Kobalt oder Kobalt-Nickel bestehen.

Vorzugsweise umfaßt die Diffusionssperrschicht eine 1 bis 3 µm dicke Nickelschicht und eine darauf abgeschiedene 2 bis 10 µm dicke Nickel-Zinn-Schicht. Eine weitere Variante stellt die Diffusionssperrschicht aus Kobalt dar, die ebenfalls eine Dicke von 1 bis 3 µm aufweisen kann. Bei einer Kobalt-Nickel-Schicht werden ebenfalls Dicken von 1 bis 3 µm bevorzugt.

Die kobalthaltige Gleitschicht kann galvanisch auf Lagermetallschichten aus Kupfer-Aluminium, Kupfer-Zinn, Kupfer-Blei, Kupfer-Zink, Kupfer-Zink-Silizium, Kupfer-Zink-Aluminium oder Kupfer-Aluminium-Eisen oder Aluminium-Zinn, Aluminium-Zinn, Aluminium-Zinn, Aluminium-Zink aufgebracht werden. Bevorzugte Legierungszusammensetzung der Lagermetallschicht sind:

CuPb22Sn, CuA18, CuSn6, AlSn6CuNi, AlSn20Cu, AlSn10Ni2MnCu, AlSn15Si3Cu.

Vorzugsweise ist auch die Lagermetallschicht bleifrei, so daß insgesamt ein bleifreier Schichtverbundwerkstoff für Gleitlager geschaffen wird.

Die Dicke der Gleitschicht liegt vorteilhafterweise bei 8 bis 12 µm.

In der nachfolgenden Tabelle 2 sind die Härtewerte einiger Schichtverbundwerkstoffe für unterschiedliche Legierungszusammensetzungen von Lagermetall und Gleitschicht angegeben.

3

DE 197 54 221 A 1

Tabelle 2

| 5 | Nr. | Lagermetall | Diffusionssperr- schicht | Gleitschicht | Härte HV 1/5/30 |
|----|-----|-------------|-----------------------------|--------------|--------------------|
| 10 | 1 | CuPb22Sn | Ni / SnNi | SnCu12 | 80 |
| | 2 | CuPb22Sn | Со | SnCu26 | 150 |
| 15 | 3 | CuPb22Sn | Ni / SnNi | SnCu12Co3 | 90 |
| | 4 | CuAl8 | CuNi | SnCu12Co8 | 100 |
| 20 | 5 | CuAl8 | Ni / SnNi | SnCu12Co8 | 100 |
| | 6 | AlSn20Cu | Ni / SnNi | SnCu12Co3 | 90 |
| 25 | 7 | CuPb22Sn | Со | SnCu26Co2 | 150 |

Im ersten Beispiel besteht die Gleitschicht aus Zinn-Kupfer mit einem Kupferanteil von 12 Gew.-%. Die Gleitschicht ist galvanisch auf eine Diffusionssperrschicht aufgebracht, die aus einer Nickel- und aus einer Zinn-Nickel-Schicht besteht, Das Lagermetall ist in diesem Beispiel CuPb22Sn. Die Härte der Gleitschicht liegt bei 80 HV.

Das Beispiel 2 unterscheidet sich von Beispiel 1 dadurch, daß der Kupfergehalt bei 26 Gew.-% liegt. Es wird hier zwar eine Härte von 150 HV erreicht, allerdings hat sich gezeigt, daß diese Gleitschicht bei höheren Temperaturen nicht die nötige Stabilität aufweist und versprödet, obwohl durch die Kobalt-Sperrschicht bereits eine deutliche Verbesserung eingetreten ist. Es konnte gezeigt werden, daß durch die Zugabe von Kobalt im Beispiel 3 die Härte geringfügig auf 90 HV ansteigt, wobei die Schicht stabiler ist als die des Beispiels 1.

Die Beispiele 3, 4, 5 und 6 betreffen Ausführungsformen mit unterschiedlichen Diffusionssperrschichten und unterschiedlichen Lagermetallen. Das Beispiel 7 zeigt, daß bereits durch die geringe Zugabe von 2 Gew.-% Kobalt die ansonsten instabile SnCu26 Legierung stabil gemacht werden kann, wobei die Härte bei 150 HV erhalten geblieben ist.

Patentansprüche

40

45

50

55

60

65

- 1. Schichtverbundwerkstoff für Gleitlager mit einer Trägerschicht, einer Lagermetallschicht aus einer Kupferlegierung mit einem Kupferanteil von 50–95 Gew.-% oder eine Aluminium-Legierung mit einem Aluminiumanteil von 60–95 Gew.-%, einer Diffusionssperrschicht und einer galvanisch aufgebrachten Gleitschicht aus einer bleifreien, Zinn und Kupfer aufweisenden Legierung, dadurch gekennzeichnet, daß die Gleitschicht 8–30 Gew.-% Kupfer, 60–97 Gew.-% Zinn und 0,5–10 Gew.-% Kobalt aufweist,
- 2. Schichtverbundwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein höherer Zinngehalt mit einem höheren Kobaltgehalt einhergeht.
- 3. Schichtverbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Gleitschicht Wismut und/oder Silber und/oder Nickel mit einem Anteil von max. 20 Gew.-% enthält.
- 4. Schichtverbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Gleitschicht als Hartteilchen Al₂O₃ und/oder Si₃N₄ und/oder Diamant und/oder TiO₂ und/oder SiC aufweist.
- Schichtverbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Diffusionssperrschicht Nickel aufweist.
- Schichtverbundwerkstoff nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Diffusionssperrschicht aus einer 1 bis 3 µm dicken Nickelschicht und einer darauf abgeschiedenen 2 bis 10 µm dicken Nickel-Zinn-Schicht besteht.
 Schichtverbundwerkstoff nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Diffusionssperrschicht aus Küpfer-Nickel besteht.
- 8. Schichtverbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Diffusionssperrschicht aus einer 1 bis 3 μm dicken Kobaltschicht besteht.
- Schichtverbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Diffusionssperrschicht aus einer 1 bis 3 μm dicken Kobalt-Nickelschicht besteht.
- 10. Schichtverbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Lagermetallschicht aus einer Kupfer-Aluminium-, Kupfer-Zinn-, Kupfer-Blei-, Kupfer-Zink-, Kupfer-Zink-Silizium-, Kupfer-Zink-Aluminium-, Kupfer-Aluminium-Eisen-, Aluminium-Zinn-, Aluminium-Zinn-Silizium-, oder Aluminium-Zink-Legierung besteht.
 - 11. Schichtverbundwerkstoff nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Lagermetallschicht bleifrei ist.